

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08325444 A

(43) Date of publication of application: 10 . 12 . 96

C08L 67/02 (51) Int. CI

> C08L 67/02 B29C 45/00

B29C 47/00

B29C 49/08

B29C 55/02

C08J 5/18

//(C08L 67/02 , C08L 69:00)

B29K 7:00 B29K 67:00

(21) Application number: 07135307

(71) Applicant:

MITSUBISHI CHEM CORP

(22) Date of filing: 01 . 06 . 95

(72) Inventor:

YUKITA NAOKI KAWASUMI TOSHIAKI

(54) POLYESTER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve uniform stretchability and the commercial value of molded articles while retaining excellent material properties by incorporating a polycarbonate resin into a specific polyester resin.

99-70wt.% which is a copolymer resin comprising 100-5mol% ethylene-naphthalene dicarboxylate units and 0-95mol% ethylene terephthalate units, is a blend of a COPYRIGHT: (C)1996,JPO resin consisting mainly of ethylene-naphthalene

dicarboxylate repeating units and a resin consisting mainly of ethylene terephthalate repeating units, and has an intrinsic viscosity of 0.4-1.5dl/g is compounded by dry-blending or melt-kneading with 1-30wt.% polycarbonate resin which has an average mol.wt. of 10,000-70,000 and is a copolymer obtained by the reaction of a dihydroxydiaryl compound with phosgene or by the transesterification of a dihydroxydiaryl compound CONSTITUTION: A polyester resin in an amount of with a carbonic ester such as phenyl carbonate. The into a sheet or film.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325444

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl.* C 0 8 L	67/02	識別記号 LPD LPE	庁内整理番号			67/02		LPD LPE	技術表示箇所
B 2 9 C	45/00 47/00 49/08	E1 B	9543-4F 9349-4F 9268-4F 審查請求	B 2 9		45/00 47/00 49/08 東項の費		(全 6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顯平7-135307		(71)出額人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号					丁目5番2号
(22)出顧日		平成7年(1995)6	月1日	(72)発明者 雪田 直樹 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学 株式会社茅ヶ崎事業所内					
				(72)	発明	 神	式会社茅	- 崎事業所内	0番地 三菱化学
				(74)代理	里人 乡	P理士 長行	多川 親司	

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物

(57)【要約】

【構成】 エチレンナフタレンジカルボキシレート単位 100~5モル%とエチレンテレフタレート単位0~9 5モル%とからなる共重合ポリエステル樹脂99~70 重量%に対して、ポリカーボネート樹脂1~30重量% を配合して成るボリエステル組成物。

【効果】 本発明のポリエステル組成物は延伸成形性に 優れており、容器、シート、フィルムなどの成刑材原料 として好適である。

【特許請求の範囲】 【請求項1】 エチレンナフタレンジカルホキシレート 単位100~5モル%をエチレンテレフリレート単位0 ~95モル%とからなるポリエステル樹脂99~70重 鼠%に対して、ポリカーボネート樹脂1~30 電減。。を 配合して成るボリエステル組成物。

【請求項2】 ポリエステル樹脂が、主たる繰り返し単 位がエチレンナフタレンジカルボキシレート単位である 樹脂と主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレート単 位である樹脂の混合物からなることを特徴とする請求項 10 1のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステル樹脂が、エチレジナフタレ シジカルボキシレート単位とエチレンデレ マッレート唯 位を含有する共和合樹脂からなることを特徴とする請求 項1のポリエステル組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかのポリエス テル組成物を、射出成形または押出成形し、次いで、少 なくとも一方向に延伸して成るポリニステル(一トまた

はーイルム。 【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかのボリエス 20 テル組成物を、射出成形もしくは押出成形によってアリ フォームを成形した後、二軸延伸プロー成形して成るポ リエステル容器。

【発明の詳細な説明】

[0001] 【産業上の利用分野】本発明は、容器、ミート。フィル ムなどに有用なポリエステル組成物に関する。詳し は、成形性、特に延伸成形性に優れたポリニステル組成 物に関する。

[0002] 【従老の技術】主たる繰り返し単位としてエチレ: ナフ タレン ジカルボキシレート単位を含むボリエフテル (以) 下、「PEN」と略すことがある。」は、その成別物の 機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性などか良好 であるのに加えて、耐熱性、ガスパリヤー性、特外程鑑 断性などおいて逆味の通常のボリエチレンテレータリー ト (以下、「PET」と略すことがある。) より優れた 物性を示すことから、PETと同様に各種の容器、ミー ト、フィルムなどの成形材料に幅広く使用されることが 期待されている(特開昭63-168451、特開昭6 40 3-202648、特開平1-177148など)。

[0003] 【発明が解決しようとする課題】しかしなから、PEN は、良好な成形体を安定生産することが困難であるとい う問題がある。特に、PENては通常がPETと比較す ると延伸性において大きな差かあら、PETで実施され るような成形方法では均一に延伸することか難しく、例 えば、成形体の内厚にバラビキか生し変形しやすいな ど、成形体の商品価値を低下させる問題かかる。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題に 鑑み、エチレッサマタレシジカルボキシレート単位を含 むポリエステルッ優れた諸物性を維持しつつ、通常のP ETと比較しても避色のない均一延伸性を示すポリエス テル原料について鋭意検討したところ、エチレンナフタ レンジカルボキシレート単位を含むボリエステル樹脂に 特定量のポリカーボネート樹脂(L(下「PC」と略すこ とがある。) を配合した組成物では均一延伸性か顕著に 向上することを見い出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明の要旨は、エチレンナフ タレンジ カルボキ、レート単位100~5モルペピエチ レンテレフタレート単位 0~95モル®とからなるボリ エステル樹脂99~70重量%に対して、ボリカーテネ 一ト樹脂1~30重量%を配合して成るボリエステル組 成物に存する。以下、本证明について詳細に説明する。 【0006】本発明のボリエステル組成物における。ボ リエステル樹脂成分はエチレンナマコレンジカルボキシ レート収収100~5そんのとエチレンテレフタレート 単位の~95モル%を含むとからなるポリエステル樹 脂、好まし、はエチしょナフタレンジカルポキシレート 単位95~5モルッとエチレンデレフタレート単位5~ 9.5モルペン含むとからなるポリエステル樹脂である。 エチレ、ナマタレン、カルボキンレート単位か5モル*。 未満ては、通常のPETと比較した場合の耐熱性、ガス パリヤー性、紫外深遮断性などの諸物性における優越性 が謂めがたい。また。エチレンテレコクレート単位は任 薏成分ではあるか、ある程度含まれていた方が良好な延 伸成形が達成されやする、また、一般に解料コストか低 下する方で経済的である。

【① 〇〇 7】また、本発明において、エチレンナフタレ こも カルホモミレート単位とエチレンテレータレート単 **位の両方を含む場合のボリエステル樹脂とは、第1にエ** エレンナフタレンシ カルボキリレート単位とエチレンテ レーツレート単位を含む共和合樹脂を意味する。 第2 に、正たる種の返し単位がエチレンナフタレンミカルボ **キンシート単位である樹脂と正たる確立近し単位がエチ** しょチレフロレート単位である樹脂の混合物であって、 お混合わた体において上記の組成範囲にお当するものを 意味する。

【0008】ポリエステル樹脂としては、主成分のテレ コカル酸、ニチレンクリコールについては、公知のPE Fで用いられる原料を用いればよい。また、ナータレン 。カルボン酸原料としては、2、6-, 2、7-, 1, 4-、1、5-、美たは2、3-などのナータレンジウ ルポン酸、そのアルギル、アコルギル、アルコギン。ハ ロザン等の特置機体、およびそのシノエル。ミエエル等 かエステル類が中げられるか、これらいらち、2、6一 もたは2. アーナマタレンじカルボン酸、ないしはその しょチルエフテル体か好ましい。 さらには、じ、6一ナ つりしょ、カルボン酸またはそのご メチルエステル体が

特に好ましい。 【0009】本発明で用いるボリエステル樹脂は、PE Tについての従来から公知の方法に確じて重合を行うこ とにより製造される。 重合方法としては、例えば、テレ フタル酸及びボスはサアタレンジカルボン酸、エチレン グリコールを用いて加圧下で直接エステル化反応を行っ た後、さらに昇温するとともに次第に減圧とし、重縮合 反応させる方法がある。あるいは、テレッタル酸及び、 又はナフタレンジカルボン酸、例えば、リメチルエステ ル誘導体、およびエチレングリコールを用いてエステル 10 交換反応を行い、その後、得られた反応物をさらに重縮 合することで製造できる。

【0010】以上のような方法で得られたボリエステル 樹脂は、常法によりペレット化され、これをそのまま成 形体の原料として利用してもよいが、更に、関構重音処 理を行い、極限粘度などの諸物性を調整することもでき る。また、以上のボリエステル樹脂には、本範則の構成 要件を逸脱しない限りにおいては、テレフタル酸、ナフ タレンご カルボン 酸以外のご カルボン 酸成分、およびエ チレングリコール、ジエチレングリコール以外のジオー 20 ル成分を少量含んでいてもよい。これらのジカルボン酸 成分としては、コタル酸、イソアタル酸、4、4′ージ フェニルスルホンジカルホン酸、4,4′ーピフェニル ジカルボン酸、1、4ーシウロヘキサンジカルボン酸、 3 - フェニレンジ すキシジ酢酸、および、これらの 構造異性体、マコン酸、コハク酸、アニビン酸などの脂 肪族リカルホン酸、十キシ酸またはその誘導体として は、pーヒドロキシ安息香酸、pーヒドロキシ安息香酸 エステル類、フリコール酸などか挙げられる。また。ご マール成分としては、ジエチレングリコール、1、2- 30 プロペンジオール、1、3ープロペンジオール、1、4 ニアタンジオール、ヘンタメニレングリコール、ヘキャ マチシングリコール、ネナベンチルグリコールなどの脂 肋族プリコール、シクロペキャンジメタノールのような 脂環式 ゲリコールや更にはピスフェ /ールA、ピスアエ ノールSなどの芳香族ごヒドコキン化台物誘導体などを がげることがてきる:

【0011】かかる本発明のポリエステル樹脂成分の極 限粘度は、フェノール、テトラクロコエタン (重量比1 ノ1)の混合宿媒中で30℃で創定して、通常0、4~ 40 1、5 d l ′g、好ましくは0、5~1、2 d l √gで ある。(0.401)。夏末周では、ボリエステル組成物を 成形体となした場合に、実用上の中分な独復を持ち得な い。また、1、5dl=gを越える場合は、宿離粘度が 高くなりすきて広形が困難となる

【①012】次に、本発明のボリエフテル樹脂組成物に おいて配合されるポリカーボネート樹脂とは、種々のジ ヒドコキンジアリール化合物とボスマンとを反応させる ホスサン佐、またはシヒドロキシシアリール化合物とジ フェニルカー ホネイト等の保酸エステルとを反応させる 50

エステル交換法によって得られる共重合体であり、代表 的なものとしては、2、2ービス(4ーヒドロキリアエ ニル)プロバン(ビスフェノール A)から製造されたボ

リカーボオート樹脂が挙げられる。 【0013】上記ヒドロキシアリール化合物としては、 ピスアエノールAのほかにピス(4ーヒドコキ! ニエニ ル) マヤン、1、1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2、2ーヒス(4ーヒドロキシフェニル)ブタ ン、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テケタ こ、ピス(4ーヒトロキシフェニル)フェニルメヤン、 2、 2ーヒス (4ーヒトロキ: -3ーメチルフェニル) プロペンなどのピス(ヒドロキシアリール)アルカン 類、1、1ーピス(4ーヒドロキンフェニル)シャロペ シタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シケ ロハキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)ジクロア ルカン類、4、4′-1 ヒドロキシジマエエルエーチ ル、4、4′ーシヒドロキシー3、3′ジメチルジフェ ニリエーテルなどのことドロキシンアリールエーテル 類、4、4′ーシヒドロキシジフェニルスルフィド、 4. 4′ ージヒトロキュー3. 3′ シメエルシフェニル マルフェトなどのジヒトロキシジアリールスルフェド 類、4、4′ーシヒドロキシジフェニルスルボキシド、 4.4' ージヒトロキャー3.3' ージャチルジフェニ ルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリーキスルホキ ミ ド頃、4、4′ージヒドロキシジフェニルスルオン、 4、4′ ージヒトロキシー3、3′ ージメチルジフェニ ルスリエンなどのじヒドロキシジアリールスルホン 頬が

まげられる. 【9 0 1 4】かかるエーカーナキート樹脂が平均分子量 は、樹脂の種類によっても異なるかピスフェノールA系 ボリカーボネートの場合は、通常10、000~70。 000、好主しくは15、000~40、000であ 本発明におけるボリエステル組成物は、ボリエマデ ル樹脂成分99~70重鼠®oに対して、ポリカーボネー ト樹脂1~30重量*。配合して成り、好ましてはポリエ ステル樹脂或分95~80重量%に対して、ポリカーボ ユート樹脂 5 ~20 重量できを配合して成る。配合割合か 1 重量です高ては延伸均一性か功果が認められない。ま た、30重量%を越える場合は、成形条件の設定が困難 となり、通常のPETのみの場合で用いられる政形条件 ては谷器ハベースが高くなり商品価値が低下する、ま た、配合方法については、ドライブレンド(ペレット混 (i) でも溶離混合いすれてもよい。

【0015】このようにして得られた本発明のポリエフ **デル組成物は、PETで一般的に用いられる存施成形法** を用いて、容器、シート、アイルム、その他の包装材に 放撃することかでき、未延伸の状態でもガスパリヤー性 小高い材料として使用可能である。また、該サリエステ ルを生なくとも一軸方向に延伸することによりさらに責 フェリヤー性や機械的強度を改善することが可能であ

【0016】本発明のボリエステル組成物から成る延伸 る。 フィルムは、射出成形もしくは押出成形して得られたシ ート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、 逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を 用いて成形される。また、圧空成形、真空成形によりカ ップ状やトレイ状に成形することもできる。 かかる延伸 シート又はフィルムを製造するに際は、延伸温度は通常 伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用 10 一ト樹脂、ボリエチレンテレフタレート樹脂およびボリ 70~170℃、好ましくは80~140℃である。延 物性の点からご軸延伸である。延伸倍率は、一軸延伸の 場合であれば通常1.1~10倍の範囲で行い、二輪延 伸の場合であれば、縦方向及び横方向ともそれぞれ通常 1、1~8倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率。 横方向倍率は通常0.5~2である。

【0017】また、お発明のボリエステル組成物を用い て容器を製造する場合は、一般のPETの容器で採用さ れる方法がそのまま適用される。例えば、射出成形また う) を成形する。次に得られたイリフォームを、通常7 20 延伸機 (K樹T、M. Long 社製) で、表 - 1 に示し 0~120℃、好ましくは80~110℃にて、二軸延 伸ブロー成形する方法が採用される。 延伸倍率は、縦方 向、横方向に各々、通常1.2~6 倍程度で行たわれ

[0018] 【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に 説明するか、本発明はその要旨を越えない限り、以下の 実施例によって限定されるものではない。

(順料樹脂) 本発明のポリエステル組成物を評価するに 厚し、以下の原料樹脂を使用した。

(1) ポリエチレンナフタレン2、6ージカルボキシレ

ミカルボン酸単位として2、6ーナフタレンジカルボン 酸単位を92モル。。、テレフマル酸単位を8モルの含有 するポリエチレンナフマレン2,6一ジカルボキシレー ト樹脂の試作品(固有粘度:0、58 d l / g)を使用

なお、訪樹脂を皮速の表ー1において「PEN」として 示した。

【0019】(2) ポリエチレンテレフタレート樹脂 RT-553C、日本ユニペット株式会社商品名、固有 粘度 0. 84dl/gなお、該樹脂を後述の表-1にお いて「PETIとして示した。

(3) ポリカーボネート樹脂 ノバレックス7022A、三菱エンジニアプラスチック

社商品名、平均分子量21000

[0020] 奈考例、実施例1~5、比較例1~2 前記のポリエチレンナフタレン2. 6ージカルボキシレ カーボネート樹脂とを表ー1に示す割合でペレットの状 態で混合した後、真空乾燥器で130℃で12時間乾燥 した後、このペレットを用いて射出成形機(東芝機械 I S-60B) により、110×110mm、内厚2mmのシ 一ト状成形物を得た。成形条件として、金型冷却水温度 20℃、射出圧力60~90kg/cm²(油圧) としたほ か、成形温度(ジリンダ設定温度280℃)を表ー1の ように設定した。

【0021】次に、上記で得たシート状成形物をロンク し、2.8/2.8倍(トーマルで約8倍)に同時二輪 延伸することにより、延伸シートを得た。以上におい て、ホリエステル樹脂原料の均一延伸性成性を評価する 方法として、上記の延伸前のシート状成形物の表面に、 マジックインクを用いて1cm当間隔カマス目をつけた (国 1 沙脈) 、該シート状成形物を延伸して延伸レート をした際に、図2のように延伸シートの中央5箇所、周 辺部4 箇所のマス目の面積を測定し、次いて、マス目の 30 中央部平均面積(A)と周辺部面積(B)を求めた。

【0022】この結果として、(A) / (B) の値が1 に近いほど延伸が全体的に均一てあり、延伸性が良好で あることが判断できる。また、PET原料を用いた場合 の中央部平均面積 (A) に対する各延伸シートの (A) び比率の値か1に近いほどPET単独の原料を用いた場 台に近い延伸挙動であると判断できる。

[0023]

[法1]

8

	表-1					中央部	製辺部		参考例(A)
T	ポリエステバ	機関成分	ポリカーポネート 樹脂配合率	成形温度	延伸温度	平均面積 (A)	平均面積 (B)	(A)/(B)	に対する (A)の比
1	PEN	PET (重量%)	(重量%)	(°C)	(°C)	(cm²)	(cm2)	1.0	
	(重量%)		0	280	90	7.96	7.74	1.0	
谷考例	0	100		300	105	1288	5.86	2.2	1.6
比較例!	4 0	6.0	0			11.68	5.88	2.0	1.5
	4.0	6.0	3	300	105		-	1.5	1.3
実施例((6)	300	105	1 0. 4 4	6.97		+
" 2	(40)	60		300	105	8.08	7.67	1. 1	1.0
" 3	4.0	60	1 0		130	14.18	5.70	2.5	1.8
	-	0	0	280			-	1.8	1.5
比較例 2		0	6	290	130	11.7		+	1.2
実施例 4	100	1-0		290	130	9.8	0 7.25	1.4	1. 6
" :	100	0	10						

[0024] 実施例6

実施例3と同じ割台の混合ペレットをを用いて射出成形 機(東芝機械IS-60B)により、直胴部外径28m m、長さ166mm、肉厚4mm、重量60gの有底中空状 のプリフォームを成形した。成形条件は、シリンタ設定 温度280℃、射出圧力60~90kg/cm²(油圧)、 金型冷却水温度20℃、成形サイケル35秒とした。こ のプリフォームを用いて延伸プロー成形機(三菱化学自 製)により胴部直径90mm、高さ300mm、胴部平均肉 厚300µm、の1.5リッターボトル状の形状を有す 10 る容器を成形した。該容器の外親を観察したところを、 延伸性か一定であり底部も特に肉厚になることもなく、 通常のPETボトルと同様のものが得られた。

[0025] 比較例3 比較例1と同じ割合の混合へレットをを用いた以外は実 施例6 と同様に容器を成形したが、胴部平均内厚200 μm程度であり、一方底部が極端に肉厚のものが得られ た。

[0026]

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は延伸成形 性に優れている。また、その成形物の機械的強度、化学 的安定性、透明性、衛生性、耐熱性、ガスバリヤー性、 紫外線遮断性などおいても優れた物性を示すので、各種 の容器、シート、フィルムなどの成形材原料として好適 である。

【図面の簡単な説明】

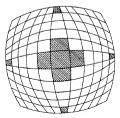
【図1】図1は、実施例におけるポリエステル樹脂原料 の均一延伸性成性の評価方法の説明するための概念図で あり、延伸前のシート状成形物の表面に当間隔のマス目 をつけたものを示す。

【図2】図2は、実施例におけるボリエステル樹脂原料 の均一延伸性成性の評価方法小説明するための概念図で あり、図1の延伸前のシート状成形物を延伸した際の延 伸シートの表面の様子を示す。

[3] 1]



[[] 2]



注) 料線部分のマスの関機を展定する

フロントページの続き

B 2 9 K 7:00 67:00

/ - / .					#	货術表示箇所
(51) Int. Cl. 'B 2 9 C C 0 8 J	55/02 5/18	識別記号 CFD	庁内整理番号 7639-4F	FI B29C 55/02 C08J 5/18	CFD	:術表示協所
	69:00)					